REC'D 3 0 SEP 2004

PCT

**WIPO** 

# 日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application:

2003年10月 1日

出願番号 Application Number:

特願2003-343622

[ST. 10/C]:

[JP2003-343622]

出 願 人
Applicant(s):

東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社

PRIORITY DOCUMENTS
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 9月 6日

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 1) 11]



特許願 【書類名】 【整理番号】 P0001831 特許庁長官 【あて先】 CO8L 83/05 【国際特許分類】 CO8L 83/07 H01L 23/29 【発明者】 千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウコーニング・シリコー 【住所又は居所】 ン株式会社内 モリタ ヨシツグ 【フリガナ】 森田 好次 【氏名】 【発明者】 千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウコーニング・シリコー 【住所又は居所】 ン株式会社内 テラダ マサヨシ 【フリガナ】 寺田 匡慶 【氏名】 【発明者】 千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウコーニング・シリコー 【住所又は居所】 ン株式会社内 エナミ ヒロジ 【フリガナ】 江南 博司 【氏名】 【発明者】 千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウコーニング・シリコー 【住所又は居所】 ン株式会社内 カトウ トモコ 【フリガナ】 加藤 智子 【氏名】 【特許出願人】 000110077 【識別番号】 東京都千代田区丸の内一丁目1番3号 【住所又は居所】 東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社 【氏名又は名称】 【代表者】 齊藤 圭史郎 【手数料の表示】 057222 【予納台帳番号】 【納付金額】 21,000円 【提出物件の目録】 特許請求の範囲 1 【物件名】

【物件名】

【物件名】

【物件名】

明細書 1 図面 1

要約書 1

## 【書類名】特許請求の範囲

#### 【請求項1】

- (A) 一分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合アルケニル基と少なくとも1個のケイ素原子結合アリール基を有する直鎖状のオルガノポリシロキサン、
- (B) 一分子中に少なくとも1個のケイ素原子結合アルケニル基と少なくとも1個のケイ素原子結合アリール基を有し、一般式:

#### R S i O 3/2

(式中、Rは置換または非置換の一価炭化水素基である。)

で表されるシロキサン単位を有する分岐鎖状のオルガノポリシロキサン (A) 成分に対して、重量比で1/99~99/1となる量 、

- (C) 一分子中に少なくとも 1 個のケイ素原子結合アリール基を有し、分子鎖両末端がケイ素原子結合水素原子で封鎖された直鎖状のオルガノポリシロキサン  $\{(A)$  成分と (B) 成分の合計  $\{(A)\}$  の重量部に対して  $\{(A)\}$  の重量部となる  $\{(A)\}$  なよび
- (D) ヒドロシリル化反応用触媒 (本組成物の硬化を促進する量) から少なくともなる硬化性オルガノポリシロキサン組成物。

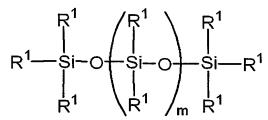
## 【請求項2】

(A) 成分中のケイ素原子結合全有機基に対するケイ素原子結合アリール基の含有率が40モル%以上であることを特徴とする、請求項1記載の硬化性オルガノポリシロキサン組成物。

#### 【請求項3】

(A) 成分が、一般式:

#### 【化1】



|式中、 $R^1$ は置換もしくは非置換の一価炭化水素基(但し、 $R^1$ の少なくとも 2 個はアルケニル基であり、 $R^1$ の少なくとも 1 個はアリール基である。) であり、mは  $5\sim100$  の整数である。

で表されるオルガノポリシロキサンであることを特徴とする、請求項1記載の硬化性オルガノポリシロキサン組成物。

#### 【請求項4】

(B) 成分が、平均単位式:

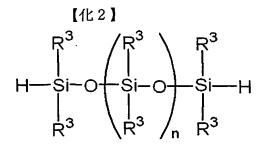
 $(R^2 SiO_{3/2})_a (R^2 2 SiO_{2/2})_b (R^2 3 SiO_{1/2})_c (SiO_{4/2})_d (XO_{1/2})_e$ 

|式中、 $R^2$ は置換もしくは非置換の一価炭化水素基(但し、 $R^2$ の $0.1 \sim 4$ 0 モル%はアルケニル基であり、 $R^2$ の10 モル%以上はアリール基である。)であり、Xは水素原子またはアルキル基であり、aは正数であり、bは0または正数であり、cは0または正数であり、dは0または正数であり、d0 は0 または正数であり、d10の数であり、d10 な d10 な d

で表されるオルガノポリシロキサンであることを特徴とする、請求項1記載の硬化性オルガノポリシロキサン組成物。

#### 【請求項5】

(C) 成分が、一般式:



|式中、 $R^3$ は水素原子、またはアルケニル基を除く置換もしくは非置換の一価炭化水素基(但し、 $R^3$ の少なくとも 1 個はアリール基である。) であり、nは 1 以上の整数である。}

で表されるオルガノポリシロキサンであることを特徴とする、請求項1記載の硬化性オルガノポリシロキサン組成物。

# 【請求項6】

硬化して、可視光 (589 n m) における屈折率 (25 $^{\circ}$ ) が 1.5 以上の硬化物を形成 することを特徴とする、請求項 1 記載の硬化性オルガノポリシロキサン組成物。

#### 【請求項7】

硬化して、光透過率(25 °C)が80 %以上である硬化物を形成することを特徴とする、請求項1 記載の硬化性オルガノポリシロキサン組成物。

#### 【請求項8】

硬化して、JIS K 2220に規定の針入度が5以上である硬化物を形成することを 特徴とする、請求項1記載の硬化性オルガノポリシロキサン組成物。

#### 【請求項9】

半導体素子が、請求項1乃至8のいずれか1項に記載の硬化性オルガノポリシロキサン組成物の硬化物により被覆されていることを特徴とする半導体装置。

#### 【請求項10】

半導体素子が発光素子であることを特徴とする、請求項9記載の半導体装置。

## 【書類名】明細書

【発明の名称】硬化性オルガノポリシロキサン組成物および半導体装置

## 【技術分野】

[0001]

本発明は、硬化性オルガノポリシロキサン組成物および半導体装置に関し、詳しくは、低粘度で充填性が良く、硬化性が良好で、硬化して、屈折率が大きく、光透過率が高く、基材に対する密着性が高く、柔軟な硬化物を形成する硬化性オルガノポリシロキサン組成物、および半導体素子が上記組成物の硬化物により被覆されている、信頼性が優れる半導体装置に関する。 .

## 【背景技術】

## [0002]

ヒドロシリル化反応により硬化する硬化性オルガノポリシロキサン組成物は、フォトカプラー、発光ダイオード、固体撮像素子等の光学用半導体装置における半導体素子の保護コーティング剤として使用されている。このような半導体素子の保護コーティング剤は、前記素子が発光したり、あるいは受光したりするため、光を吸収したり、散乱したりしないことが要求されている。

#### [0003]

ヒドロシリル化反応により硬化して、屈折率が大きく、光透過性が高い硬化物を形成する硬化性オルガノポリシロキサン組成物としては、例えば、ケイ素原子結合フェニル基とケイ素原子結合アルケニル基を含有するオルガノポリシロキサン、オルガノハイドロジェンシクロシロキサン、およびヒドロシリル化反応用触媒からなる硬化性オルガノポリシュキサン組成物(特許文献 1 参照)、ケイ素原子結合フェニル基とケイ素原子結合アルケニル基を含有する粘度が 1 0000cp(2 5℃)以上の液状または固体のオルガノポリシロキサン、一分子中に少なくとも 2 個のケイ素原子結合水素原子を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン、およびヒドロシリル化反応用触媒からなる硬化性オルガノポリシロキサン組成物(特許文献 2 参照)、ケイ素原子に結合したアルケニル基を一分子中に少なくとも 2 個有し、かつケイ素原子に結合したアリール基を有するオルガノポリシロキサン、および白金のアリール基含有オルガノシロキサンオリゴマー錯体からなる硬化性オルガノポリシロキサン組成物(特許文献 3 参照)が挙げられる。

#### [0004]

しかし、これらの硬化性オルガノポリシロキサン組成物は粘度が高く、充填性が乏しかったり、また硬化して得られる硬化物の密着性が乏しく、基材から剥離しやすいという問題があった。

【特許文献1】特開平8-176447号公報

【特許文献2】特開平11-1619号公報

【特許文献3】特開2003-128922号公報

#### 【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

#### [0005]

本発明は、低粘度で充填性が良く、硬化性が良好で、硬化して、屈折率が大きく、光透過率が高く、基材に対する密着性が高く、柔軟な硬化物を形成する硬化性オルガノポリシロキサン組成物、および半導体素子が上記組成物の硬化物により被覆されている、信頼性が優れる半導体装置を提供することを目的とする。

# 【課題を解決するための手段】

#### [0006]

本発明の硬化性オルガノポリシロキサン組成物は、

- (A) 一分子中に少なくとも 2 個のケイ素原子結合アルケニル基と少なくとも 1 個のケイ素原子結合アリール基を有する直鎖状のオルガノポリシロキサン、
  - (B) 一分子中に少なくとも 1 個のケイ素原子結合アルケニル基と少なくとも 1 個のケイ

素原子結合アリール基を有し、一般式:

#### R S i O 3/2

(式中、Rは置換または非置換の一価炭化水素基である。)

で表されるシロキサン単位を有する分岐鎖状のオルガノポリシロキサン 【(A) 成分に対して、重量比で1/99~99/1となる量】、

- (C) 一分子中に少なくとも1個のケイ素原子結合アリール基を有し、分子鎖両末端がケイ素原子結合水素原子で封鎖された直鎖状のオルガノポリシロキサン (A) 成分と(B) 成分の合計100重量部に対して1~200重量部となる量 、および
- (D) ヒドロシリル化反応用触媒(本組成物の硬化を促進する量) から少なくともなることを特徴とする。

また、本発明の半導体装置は、半導体素子が上記の硬化性オルガノポリシロキサン組成物の硬化物により被覆されていることを特徴とする。

#### 【発明の効果】

## [0007]

本発明の硬化性オルガノポリシロキサン組成物は、低粘度で充填性が良く、硬化性が良好で、硬化して、屈折率が大きく、光透過率が高く、密着性が高く、柔軟な硬化物を形成するという特徴があり、また、本発明の半導体装置は、半導体素子が上記組成物の硬化物により被覆されているので、信頼性が優れるという特徴がある。

## 【発明を実施するための最良の形態】

#### [0008]

はじめに、本発明の硬化性オルガノポリシロキサン組成物を詳細に説明する。

(A) 成分は本組成物の主成分であり、一分子中に少なくとも 2 個のケイ素原子結合ア ルケニル基と少なくとも1個のケイ素原子結合アリール基を有する直鎖状のオルガノポリ シロキサンである。(A)成分中のアルケニル基としては、ビニル基、アリル基、プテニ ル基、ペンテニル基、ヘキセニル基が例示され、特に、ビニル基であることが好ましい。 また、(A)成分中のアリール基としては、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチ ル基が例示され、特に、フェニル基であることが好ましい。また、(A)成分中のアルケ ニル基とアリール基以外のケイ素原子結合有機基としては、メチル基、エチル基、プロピ ル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基等のアルキル基;ベンジル基、フ エネチル基等のアラルキル基;クロロメチル基、3-クロロプロピル基、3,3,3-トリ フルオロプロピル基等のハロゲン化アルキル基等の置換もしくは非置換の一価炭化水素基 が例示され、特に、メチル基であることが好ましい。硬化して得られる硬化物において、 光の屈折、反射、散乱等による減衰が小さいことから、(A)成分のケイ素原子結合全有 機基中のケイ素原子結合アリール基の含有率は40モル%以上であることが好ましく、特 に、45モル%以上であることが好ましい。このような(A)成分の25℃における粘度 は限定されないが、 $10\sim1,000,000$ mPa·sの範囲内であることが好ましく、 特に、100~50,000mPa·sの範囲内であることが好ましい。これは、(A)成分 の粘度が上記範囲の下限未満であると、得られる硬化物の機械的強度が低下する傾向があ るからであり、一方、上記範囲の上限を超えると、得られる組成物の取扱作業性が低下す る傾向があるからである。

#### [0009]

このような(A)成分としては、一般式:

$$\begin{bmatrix} \{f \& 1 \} \\ R^1 \\ - Si - O \\ R^1 \\ R^1 \end{bmatrix} \xrightarrow{R^1} \begin{bmatrix} R^1 \\ - Si - O \\ - Si - O \\ - R^1 \end{bmatrix} \xrightarrow{R^1} \begin{bmatrix} R^1 \\ - R^1 \\ R^1 \end{bmatrix}$$

で表されるオルガノポリシロキサンであることが好ましい。上式中、 $R^1$ は置換もしくは非置換の一価炭化水素基であり、具体的には、前記アルキル基、前記アルケニル基、前記アリール基、前記アラルキル基、前記ハロゲン化アルキル基が例示される。但し、一分子中、 $R^1$ の少なくとも 2 個は前記アルケニル基であることが必要であり、また、 $R^1$ の少なくとも 1 個は前記アリール基であることが必要である。また、上式中、mは5~1000の整数であり、好ましくは、このオルガノポリシロキサンの25℃における粘度が10~1,000,000mPa·sの範囲内となるような整数であり、特には、100~50,00mPa·sの範囲内となるような整数である。

## [0010]

(B) 成分は本組成物を硬化して得られる硬化物に強度を付与するための成分であり、 一分子中に少なくとも1個のケイ素原子結合アルケニル基と少なくとも1個のケイ素原子 結合アリール基を有し、一般式:

#### R S i O<sub>3/2</sub>

で表されるシロキサン単位を有する分岐鎖状のオルガノポリシロキサンである。(B) 成分中のアルケニル基としては、前記と同様の基が例示され、特に、ビニル基であることが好ましい。また、(B) 成分中のアリール基としては、前記と同様の基が例示され、特に、フェニル基であることが好ましい。また、(B) 成分中のアルケニル基とアリール基以外のケイ素原子結合有機基としては、前記アルキル基、前記アラルキル基、前記ハロゲン化アルキル基等の置換もしくは非置換の一価炭化水素基が例示され、特に、メチル基であることが好ましい。(B) 成分中、一般式:

## R S i O<sub>3/2</sub>

で表されるシロキサン単位において、式中のRは置換または非置換の一価炭化水素基であり、具体的には、前記アルキル基、前記アルケニル基、前記アリール基、前記アラルキル基、前記ハロゲン化アルキル基が例示され、特に、前記アルキル基、前記アリール基であることが好ましい。

#### $[0\ 0\ 1\ 1]$

このような(B)成分としては、平均単位式:

 $(R^2 SiO_{3/2})_a (R^2 2 SiO_{2/2})_b (R^2 3 SiO_{1/2})_c (SiO_{4/2})_d (XO_{1/2})_e$ 

で表されるオルガノポリシロキサンであることが好ましい。上式中、 $R^2$ は置換もしくは非置換の一価炭化水素基であり、具体的には、前記アルキル基、前記アルケニル基、前記アリール基、前記アラルキル基、前記ハロゲン化アルキル基が例示される。但し、一分子中、 $R^2$ の $0.1\sim40$  モル%は前記アルケニル基であることが好ましい。これは、アルケニル基の含有率が上記範囲の下限未満であると、(C)成分との反応性が低下する傾向があるからであり、一方、上記範囲の上限を超えても、(C)成分との反応性が低下する傾向があるからである。また、本組成物を硬化して得られる硬化物において、光の屈折、反射、散乱等による減衰が小さいことから、 $R^2$ の10 モル%以上は前記アリール基であることが好ましく、特に、一般式:

## $R^2 SiO_{3/2}$

で表されるシロキサン単位において、R<sup>2</sup>の30モル%以上が前記アリール基であることが好ましく、分子中のアルケニル基とアリール基以外のR<sup>2</sup>はメチル基であることが好ましい。また、上式中、Xは水素原子またはアルキル基であり、このアルキル基としては、前記と同様の基が例示され、特に、メチル基であることが好ましい。また、上式中、aは

正数であり、bは0または正数であり、cは0または正数であり、dは0または正数であり、eは0または正数であり、かつb/aは0~10の数であり、c/aは0~5.0の数であり、d/(a+b+c+d)は0~0.3の数であり、e/(a+b+c+d)は0~0.4の数である。このような(B)成分の分子量は限定されないが、標準ポリスチレン換算による重量平均分子量(Mw)が500~10,000の範囲内であることが好ましく、特に、700~3,000の範囲内であることが好ましい。

# [0012]

(B) 成分の含有量は、(A) 成分に対する(B) 成分の重量の比 (B) 成分の重量 / (A) 成分の重量 / (A) 成分の重量 / (A) 成分の重量 / (A) 成分の重量 / (B) 成分の重量 / (B) 成分の重量 / (B) 成分の含有量が上記範囲の / (B) 成分の含有量が上記範囲の下限未満であると、得られる硬化物の強度が低下する傾向があるからであり、一方、上記範囲の上限を超えると、得られる組成物の取扱作業性が低下したり、得られる硬化物が極めて硬いものとなる傾向があるからである。

#### [0013]

(C) 成分は本組成物の硬化剤であり、一分子中に少なくとも1個のケイ素原子結合アリール基を有し、分子鎖両末端がケイ素原子結合水素原子で封鎖された直鎖状のオルガノポリシロキサンである。(C) 成分中のアリール基としては、前記と同様の基が例示され、特に、フェニル基であることが好ましい。また、(C) 成分中のアリール基以外のケイ素原子結合有機基としては、前記アルキル基、前記アラルキル基、前記ハロゲン化アルキル基等のアルケニル基を除く置換もしくは非置換の一価炭化水素基が例示され、特に、メチル基であることが好ましい。硬化して得られる硬化物において、光の屈折、反射、散乱等による減衰が小さいことから、(C)成分のケイ素原子結合全有機基中のケイ素原子結合アリール基の含有率は15 モル%以上であることが好ましく、特に、30 モル%以上であることが好ましく、特に、30 モル%以上であることが好ましい。このような(C)成分の25℃における粘度は限定されないが、1~1,000mPa・sの範囲内であることが好ましく、特に、2~500mPa・sの範囲内であることが好ましく、特に、2~500mPa・sの範囲内であることが好ましく、特に、2~500mPa・sの範囲内であることが好ましく、特に、2~500mPa・sの範囲内であることが好ましく、特に、2~500mPa・sの範囲内であることが好ましく、特に、2~500mPa・sの範囲内であることが好ましく、特に、2~500mPa・sの範囲内であることが好ましく、特に、2~500mPa・sの範囲内であることが好ましく、得られる組成物の組成が安定しない恐れがあるからである。

## [0014]

このような (C) 成分としては、一般式:

# 【化2】

で表されるオルガノポリシロキサンであることが好ましい。上式中、 $R^3$ は水素原子、またはアルケニル基を除く置換もしくは非置換の一価炭化水素基であり、 $R^3$ の一価炭化水素基として具体的には、前記アルキル基、前記アリール基、前記ハロゲン化アルキル基が例示される。但し、一分子中、 $R^3$ の少なくとも 1 個は前記アリール基であることが必要であり、好ましくは、フェニル基であることが必要である。また、上式中の n は 1 以上の整数であり、好ましくは、 $1\sim2$ 0 の範囲内の整数であり、特に好ましくは、 $1\sim1$ 0 の範囲内の整数である。これは、n の値が上記範囲の上限を超えると、得られる組成物の充填性、あるいは硬化物の密着性が悪化する傾向があるためである。

#### [0015]

(C) 成分の含有量は、(A) 成分と(B) 成分の合計 100 重量部に対して  $1\sim20$  0 重量部の範囲内となる量であり、好ましくは、 $1\sim100$  重量部の範囲内となる量であり、特に好ましくは、 $1\sim50$  重量部の範囲内となる量である。これは、(C) 成分の含

5/

有量が上記範囲の下限未満であると、得られる組成物が十分に硬化しなくなる傾向があるからであり、一方、上記範囲の上限を超えると、得られる硬化物の耐熱性が低下する傾向があるからである。また、上記の理由から、(C)成分の含有量は、(A)成分と(B)成分に含まれている合計アルケニル基1モルに対して、本成分中のケイ素原子結合水素原子が $0.1\sim1$ 0 モルの範囲内となる量であることが好ましく、さらには、 $0.1\sim5$  モルの範囲内となる量であることが好ましく、時には、 $0.5\sim2$  モルの範囲内となる量であることが好ましい。

#### [0016]

(D) 成分のヒドロシリル化反応用触媒は、(A) 成分と(B) 成分中のアルケニル基 と、(C)成分中のケイ素原子結合水素原子とのヒドロシリル化反応を促進するための触 媒である。このような(D)成分としては、白金系触媒、ロジウム系触媒、パラジウム系 触媒が例示され、本組成物の硬化を著しく促進できることから白金系触媒であることが好 ましい。この白金系触媒としては、白金微粉末、塩化白金酸、塩化白金酸のアルコール溶 液、白金ーアルケニルシロキサン錯体、白金ーオレフィン錯体、白金ーカルボニル錯体が 例示され、特に、白金ーアルケニルシロキサン錯体であることが好ましい。このアルケニ ルシロキサンとしては、1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン、1, 3 , 5 , 7 ーテトラメチルー 1 , 3 , 5 , 7 ーテトラビニルシクロテトラシロキサン、これら のアルケニルシロキサンのメチル基の一部をエチル基、フェニル基等の基で置換したアル ケニルシロキサン、これらのアルケニルシロキサンのビニル基をアリル基、ヘキセニル基 等の基で置換したアルケニルシロキサンが例示される。特に、この白金-アルケニルシロ キサン錯体の安定性が良好であることから、1,3-ジビニル-1,1,3,3-トテラメチ ルジシロキサンであることが好ましい。また、この白金-アルケニルシロキサン錯体の安 定性を向上させることができることから、この錯体に1.3-ジビニルー1.1.3.3ーテ トラメチルジシロキサン、1,3ージアリルー1,1,3,3ーテトラメチルジシロキサン、 1,3-ジビニル-1,3-ジメチル-1,3-ジフェニルジシロキサン、<math>1,3-ジビニル7ーテトラビニルシクロテトラシロキサン等のアルケニルシロキサンやジメチルシロキサ ンオリゴマー等のオルガノシロキサンオリゴマーを添加することが好ましく、特に、アル ケニルシロキサンを添加することが好ましい。

#### [0017]

(D) 成分の含有量は本組成物の硬化を促進する量であれば限定されず、具体的には、本組成物に対して、本成分中の金属原子が重量単位で $0.01\sim500$  ppmの範囲内となる量であることが好ましく、さらには、 $0.01\sim100$  ppmの範囲内となる量であることが好ましく、特には、 $0.01\sim50$  ppmの範囲内となる量であることが好ましい。これは、(D) 成分の含有量が上記範囲の下限未満であると、本組成物が十分に硬化しなくなる傾

(D) 成分の含有量が上記範囲の下限未満であると、本組成物が十分に硬化しなくなる傾向があるからであり、一方、上記範囲の上限を超えると、得られる硬化物に着色等の問題を生じるおそれがあるからである。

#### [0018]

本組成物には、(C)成分の硬化剤の他にさらに任意の硬化剤として、(E)一分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を有するオルガノポリシロキサンを添加してもよい。但し、この(E)成分は上記(C)成分に該当するオルガノポリシロキサンを除くものである。(E)成分中のケイ素原子結合有機基としては、前記アルキル基、前記アリール基、前記アラルキル基、前記ハロゲン化アルキル基等のアルケニル基を除く置換もしくは非置換の一価炭化水素基が例示され、特に、前記アルキル基、前記アリール基であることが好ましい。このような(E)成分の性状は限定されず、25℃において液状あるいは固体状であり、特に、液状であることが好ましい。

#### [0019]

(E) 成分の分子構造としては、直鎖状、一部分岐を有する直鎖状、分岐鎖状、網状が例示され、本組成物を硬化して得られる硬化物に強度を付与することから、分岐鎖状であることが好ましい。このような分岐鎖状のオルガノポリシロキサンとしては、平均単位式

 $(R^4SiO_{3/2})_f(R^42SiO_{2/2})_g(R^43SiO_{1/2})_h(SiO_{4/2})_i(XO_{1/2})_i$ で表されるオルガノポリシロキサンであることが好ましい。上式中、 $R^4$ は水素原子、またはアルケニル基を除く置換もしくは非置換の一価炭化水素基であり、 $R^4$ の一価炭化水素基としては、前記アルキル基、前記アリール基、前記アラルキル基、前記ハロゲン化アルキル基が例示される。但し、一分子中、 $R^4$ の0.1~40モル%は水素原子であることが好ましい。これは、ケイ素原子結合水素原子の含有率が上記範囲の下限未満であると、本組成物を十分に硬化することが困難となるからであり、一方、上記範囲の上限を超えると、得られる硬化物の耐熱性が低下する傾向があるからである。また、硬化して得られる硬化物において、光の屈折、反射、散乱等による減衰が小さいことから、 $R^4$ の10モル%以上は前記アリール基であることが好ましく、特に、一般式: $R^4SiO_{3/2}$ 

で表されるシロキサン単位において、 $R^4$ の30モル%以上が前記アリール基であることが好ましく、分子中のアリール基以外の $R^4$ はメチル基であることが好ましい。また、上式中、Xは水素原子またはアルキル基であり、このアルキル基としては、前記と同様の基が例示され、特に、メチル基であることが好ましい。また、上式中、fは正数であり、gは0または正数であり、hは0または正数であり、iは0または正数であり、iは0または正数であり、i0の数であり、i10の数であり、i10の数であり、i10へ0.3の数であり、i10へ0.4の数である。このような(C)成分の分子量は限定されないが、標準ポリスチレン換算による重量平均分子量(Mw)が300~10,000の範囲内であることが好ましく、特に、500~3,000の範囲内であることが好ましい。

## [0020]

本組成物において、(E)成分を含有する場合には、(E)成分の含有量は、(C)成分と(E)成分の合計に対して $0.1\sim50$  重量%の範囲内となる量であることが好ましい。これは、(E)成分の含有量が上記範囲の下限未満であると、硬化して得られる硬化物の強度が低下する傾向があり、一方、上記範囲の上限を超えると、得られる組成物の硬化性が低下したり、また、硬化して得られる硬化物の基材に対する密着性が低下する傾向があるからである。

#### [0021]

本組成物には、その他任意の成分として、2-x チルー3- ブチンー2- オール、3 , 5- ジメチルー1- ヘキシンー3- オール、2- フェニルー3- ブチンー2- オール等のアルキンアルコール;3- メチルー3- ペンテンー1- イン、3 , 5- ジメチルー3- ヘキセンー1- イン等のエンイン化合物;1 , 3 , 5 , 7- テトラメチルー1 , 3 , 5 , 7- テトラビニルシクロテトラシロキサン、1 , 3 , 5 , 7- テトラメチルー1 , 3 , 5 , 7- テトラヘキセニルシクロテトラシロキサン、ベンゾトリアゾール等の反応抑制剤を含有してもよい。この反応抑制剤の含有量は限定されないが、(A) 成分と(B) 成分の合計 1 0 0 重量部に対して0 . 0 0 1  $\sim$  5 重量部の範囲内であることが好ましい。

#### [0022]

また、本組成物には、その接着性を向上させるための接着付与剤を含有していてもよい。この接着付与剤としては、ケイ素原子に結合したアルコキシ基を一分子中に少なくとも1個有する有機ケイ素化合物であることが好ましい。このアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、メトキシエトキシ基が例示され、特に、メトキシ基であることが好ましい。また、この有機ケイ素化合物のケイ素原子に結合するアルコキシ基以外の基としては、前記アルキル基、前記アルケニル基、前記アリール基、前記アラルキル基、前記ハロゲン化アルキル基等の置換もしくは非置換の一価炭化水素基;3-グリシドキシプロピル基、4-グリシドキシブチル基等のグリシドキシアルキル基;2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル基、3-(3,4-エポキシシクロヘキシル)プロピル基等のエポキシシクロヘキシルアルキル基;4-オキシラニルブチル基、8-オキシラニルオクチル基等のオキシラニルアルキル基等のエポキシ基含有一価有機基;

3-メタクリロキシプロピル基等のアクリル基含有一価有機基;水素原子が例示される。 この有機ケイ素化合物は(A)成分と(B)成分または(C)成分と反応し得る基を有すること が好ましく、具体的には、ケイ素原子結合アルケニル基またはケイ素原子結合水素原子を 有することが好ましい。また、各種の基材に対して良好な接着性を付与できることから、 この有機ケイ素化合物は一分子中に少なくとも1個のエポキシ基含有一価有機基を有する ものであることが好ましい。このような有機ケイ素化合物としては、オルガノシラン化合 物、オルガノシロキサンオリゴマー、アルキルシリケートが例示される。このオルガノシ ロキサンオリゴマーあるいはアルキルシリケートの分子構造としては、直鎖状、一部分枝 を有する直鎖状、分枝鎖状、環状、網状が例示され、特に、直鎖状、分枝鎖状、網状であ ることが好ましい。このような有機ケイ素化合物としては、3ーグリシドキシプロピルト リメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等のシラン化合物; 一分子中にケイ素原 子結合アルケニル基もしくはケイ素原子結合水素原子、およびケイ素原子結合アルコキシ 基をそれぞれ少なくとも1個ずつ有するシロキサン化合物、ケイ素原子結合アルコキシ基 を少なくとも1個有するシラン化合物またはシロキサン化合物と一分子中にケイ素原子結 合ヒドロキシ基とケイ素原子結合アルケニル基をそれぞれ少なくとも1個ずつ有するシロ キサン化合物との混合物、式:

## 【化3】

 $\{(CH_2=CH) CH_3SiO_{2/2}\}_{j}(CH_3O_{1/2})_{k}\{CH_2-CHCH_2O(CH_2)_3SiO_{3/2}\}_{p}$ 

`o´

(式中、j、k、およびpは正数である。)で表されるシロキサン化合物、式:

#### 【化4】

 $\{ \, (\text{CH}_2 = \text{CH}) \, \, \text{CH}_3 \\ \text{SiO}_{2/2} \}_{\, \text{j}} \, \, (\text{CH}_3 \\ \text{O}_{1/2})_{\, \text{k}} \, \\ \{ \text{CH}_2 - \text{CHCH}_2 \\ \text{O} \, \, (\text{CH}_2)_{\, 3} \\ \text{SiO}_{3/2} \}_{\, \text{p}} \, \\ \{ \, (\text{CH}_3)_{\, 2} \\ \text{SiO}_{2/2} \}_{\, \text{q}} \, \, \\ \{ \, (\text{CH}_3 \\ \text{O}_{1/2})_{\, \text{k}} \\ \{ \, (\text{CH}_3 \\ \text{O}_{1/2})$ 

o

(式中、j、k、p、およびqは正数である。)

で表されるシロキサン化合物、メチルポリシリケート、エチルポリシリケート、エポキシ基含有エチルポリシリケートが例示される。この接着付与剤は低粘度液状であることが好ましく、その粘度は限定されないが、25 Cにおいて $1\sim500$  m Pa·s の範囲内であることが好ましい。また、上記組成物において、この接着付与剤の含有量は限定されないが、(A) 成分と(B) 成分の合計100 重量部に対して $0.01\sim10$  重量部の範囲内であることが好ましい。

## [0023]

また、本組成物には、本発明の目的を損なわない限り、その他任意の成分として、シリカ、ガラス、アルミナ、酸化亜鉛等の無機質充填剤;ポリメタクリレート樹脂等の有機樹脂微粉末;耐熱剤、染料、顔料、難燃性付与剤、溶剤等を含有してもよい。

#### [0024]

本組成物は、硬化して得られる硬化物の可視光(589nm)における屈折率(25℃)が1.5以上であることが好ましい。本組成物を硬化して得られる硬化物の光透過率(25℃)が80%以上であることが好ましい。これは、硬化物の屈折率が1.5未満であったり、光透過率が80%未満であるような組成物の硬化物により被覆された半導体素子を有する半導体装置に十分な信頼性を付与することができなくなるおそれがあるからである。このような屈折率が大きく、光透過性率が高い硬化物を形成する硬化性オルガノポリシロキサン組成物を得るためには、(A)成分~(D)成分の各成分の屈折率がほぼ同じであることが好ましく、具体的には、(A)成分として、ケイ素原子結合全有機基中のケイ素原子結合アリール基の含有率が40モル%以上、好ましくは45モル%以上であり、このアリール基とアルケニル基を除くケイ素原子結合有機基がアルキル基、特には、メチル基であるオルガノポリシロキサンを用いて、また、(B)成分として、ケイ素原子結合

全有機基中のケイ素原子結合アリール基の含有率が10モル%以上であり、このアリール基とアルケニル基を除くケイ素原子結合有機基がアルキル基、特には、メチル基であるオルガノポリシロキサンを用いて、さらに、(C)成分や(E)成分として、ケイ素原子結合全基中のケイ素原子結合アリール基の含有率が10モル%以上であり、このアリール基を除くケイ素原子結合有機基がアルキル基、特には、メチル基であるオルガノポリシロキサンを用いることが好ましい。なお、この屈折率は、例えば、アッベ式屈折率計により測定することができる。この際、アッベ式屈折率計における光源の波長を変えることにより任意の波長における屈折率を測定することができる。また、この光透過率は、例えば、光路長1.0mmの硬化物を分光光度計により測定することにより求めることができる。

## [0025]

また、本組成物を硬化して得られる硬化物の200nm~250nmの波長における紫外線透過率(25°C)が10%以下であることが好ましい。これは、本組成物の硬化物により半導体素子を被覆してなる半導体装置が、200nm~250nmの短波長の紫外線を受けた場合に、その半導体装置を構成する材料の劣化を防止することができなくなるおそれがあるからである。この紫外線透過率は、例えば、光路長1.0mmの硬化物を分光光度計により測定することにより求めることができる。

#### [0026]

本組成物は室温もしくは加熱により硬化が進行するが、迅速に硬化させるためには加熱することが好ましい。この加熱温度としては、50~200℃の範囲内であることが好ましい。このようにして本組成物を硬化して得られる硬化物はエラストマー状、特には、ゲル状、あるいは柔軟なゴム状である。このような本組成物は、電気・電子用の接着剤、ポッティング剤、保護コーティング剤、アンダーフィル剤として使用することができ、特に、光透過率が高いことから、光学用途の半導体素子の接着剤、ポッティング剤、保護コーティング剤、アンダーフィル剤として好適である。

## [0027]

次に、本発明の半導体装置について詳細に説明する。

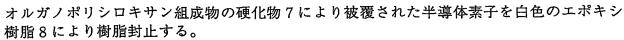
本装置は、上記の硬化性オルガノポリシロキサン組成物の硬化物により半導体素子が被覆されていることを特徴とする。この半導体素子としては、ダイオード、トランジスタ、サイリスタ、固体撮像素子、モノリシックIC、さらにはハイブリッドIC中の半導体素子が例示される。また、このような半導体装置としては、ダイオード、発光ダイオード(LED)、トランジスタ、サイリスタ、フォトカプラー、CCD、モノリシックIC、ハイブリッドIC、LSI、VLSIが例示される。特に、光透過率が高いことから、好ましくは、フォトカプラーやLEDなどの発光素子である。

## [0028]

本装置の一例であるフォトカプラーの断面図を図1に示した。図1で示されるフォトカプラーは、化合物半導体からなる半導体素子1がリードフレーム2上にダイボンドされ、さらにボンディングワイヤ3により別のリードフレーム2(図示せず)にワイヤボンドされている。また、この半導体素子1と対向するように受光用の半導体素子4がリードフレーム5上にダイボンディングされ、さらにボンディングワイヤ6により別のリードフレーム5(図示せず)にワイヤボンディングされている。これらの半導体素子の間は、本発明の硬化性オルガノポリシロキサン組成物の硬化物7により充填されている。さらに、この硬化物7により被覆された半導体素子は封止樹脂8により樹脂封止されている。

# [0029]

図1で示されるフォトカプラーを製造するには、半導体素子1をリードフレーム2にダイボンドし、次いで、この半導体素子1と別のリードフレーム2(図示せず)を金製のボンディングワイヤ3によりワイヤボンドする。同様に、この半導体素子1と対向する位置に受光用の半導体素子4をリードフレーム5上にダイボンドし、次いで、この半導体素子4と別のリードフレーム5(図示せず)を金製のボンディングワイヤ6によりワイヤボンドする。続いて、これらの半導体素子の間に本発明の硬化性オルガノポリシロキサン組成物を充填した後、50~200℃に加熱することにより硬化させる。その後、前記硬化性



## [0030]

また、本装置の一例である単体のLEDの断面図を図2に示した。図2で示されるLEDは、半導体素子9がリードフレーム10上にダイボンドされ、この半導体素子9とリードフレーム11とがボンディングワイヤ12によりワイヤボンディングされている。この半導体素子9は蛍光体(YAG、イットリウム・アルミニウム・ガーネット系)を10重量%配合した本発明の硬化性オルガノポリシロキサン組成物の硬化物13により被覆されている。さらに、この硬化物13により被覆された半導体素子9は13と同一の硬化性オルガノポリシロキサン組成物(蛍光体を含有しない)14により樹脂封止されている。

## [0031]

図2で示されるLEDを製造するには、半導体素子9をリードフレーム10にダイボンドし、この半導体素子9とリードフレーム11とを金製のボンディングワイヤ12によりワイヤボンドする。次いで、半導体素子9に本発明の硬化性オルガノポリシロキサン組成物を塗布した後、50~200℃に加熱することにより硬化させる。その後、前記硬化性オルガノポリシロキサン組成物の硬化物13により被覆された半導体素子9を13と同一の硬化性オルガノポリシロキサン組成物14により樹脂封止する。

## 【実施例】

# [0032]

本発明の硬化性オルガノポリシロキサン組成物および半導体装置を実施例により詳細に 説明する。なお、実施例中の粘度は25℃において測定した値である。また、硬化性オル ガノポリシロキサン組成物、およびその硬化物の特性は次のようにして測定した。

## [0033]

## [硬化性オルガノポリシロキサン組成物の充填性]

1 mm角で深さ 2 mmの凸部を 1 mm間隔で 1 0 0 個並べたポリエチレン製板を使用し、この凹み部に硬化性オルガノポリシロキサン組成物をディスペンサーにより充填した。 充填された硬化性オルガノポリシロキサン組成物が、隣の凸部まで糸を引かずにきれいに 充填されている場合を $\bigcirc$ 、未充填部が  $1\sim5$  ヶ所ある場合を $\times$ 、未充填部が 6 ヶ所以上ある場合を $\times$ とした。

#### 「硬化性オルガノポリシロキサン組成物の硬化性」

硬化性オルガノポリシロキサン組成物を150  $\mathbb C$  の熱風循環式オーブンで12 時間加熱することにより硬化させて得られた硬化物の $\mathbf J$   $\mathbf I$   $\mathbf S$   $\mathbf K$   $\mathbf Z$   $\mathbf Z$ 

## [0034]

#### [硬化物の針入度]

硬化性オルガノポリシロキサン組成物を120  $\mathbb{C}$  の熱風循環式オーブンで1 時間加熱することにより硬化物を作製した。この硬化物の針入度を $\mathbf{J}$   $\mathbf{I}$   $\mathbf{S}$   $\mathbf{K}$   $\mathbf{Z}$   $\mathbf{Z}$   $\mathbf{Z}$   $\mathbf{Z}$   $\mathbf{U}$  に準じて測定した。

# [0035]

#### 「硬化物の屈折率]

硬化性オルガノポリシロキサン組成物を120℃の熱風循環式オーブンで1時間加熱することにより硬化して作製した硬化物の25℃における屈折率をアッベ式屈折率計を用いて測定した。なお、測定に用いた光源として、可視光(589nm)を用いた。

#### [0036]

## [硬化物の光透過率]

硬化性オルガノポリシロキサン組成物を120  $\mathbb{C}$  の熱風循環式オーブンで1 時間加熱することにより硬化して作製した硬化物(光路長1.0 mm)の25  $\mathbb{C}$  における光透過率を可視光(波長420 nm)における光透過率を測定した。

## [0037]

## 「硬化物の密着性]

下記の評価試験 (2) の評価後の半導体装置を拡大顕微鏡で観察し、透明エポキシ樹脂 と硬化性シリコーン硬化物の密着性を、隙間がある場合を×、界面が明瞭な場合を△、界 面が明瞭でない場合を○とした。

#### [0038]

また、半導体装置の信頼性を次のようにして評価した。

### 「半導体装置の信頼性の評価方法(その1)]

図1で示したフォトカプラーを次のようにして作製した。すなわち、Ga-A1-Ask合物系の半導体素子1をリードフレーム2に導電性ペーストによりダイボンドし、次いで、この半導体素子1と別のリードフレーム2(図示せず)を金製のボンディングワイヤ3によりワイヤボンドした。この半導体素子1と対向する位置に受光用の半導体素子4をリードフレーム5上に導電性ペーストを用いてダイボンドし、次いで、この半導体素子4と別のリードフレーム5(図示せず)を金製のボンディングワイヤ6によりワイヤボンドした。これらの半導体素子の間を硬化性オルガノポリシロキサン組成物により充填した後、150℃の熱風循環式オーブンで1時間加熱して硬化した。次に、硬化性オルガノポリシロキサン組成物の硬化物7により被覆されたこれらの半導体素子を白色のエポキシ樹脂8で樹脂封止した。このようにして10個のフォトカプラーを作製した。これらのフォトカプラーの発光出力について、150℃の熱風循環式オーブン中で100時間加熱処理する前後で測定し、加熱処理前の発光出力を100とした時の加熱処理後の発光出力の相対値の平均値で示した。

## [0039]

#### 「半導体装置の信頼性の評価方法(その2)]

図2で示したLEDを次のようにして作製した。すなわち、GaN系化合物半導体素子9をリードフレーム10に導電性ペーストによりダイボンドした後、次いで、この半導体素子9をリードフレーム11と金製のボンディングワイヤ12によりワイヤボンドした。次いで、半導体素子9を硬化性オルガノポリシロキサン組成物をコーティングした後、150℃の熱風循環式オーブンで1時間加熱することにより硬化した。この硬化性オルガノポリシロキサン組成物の硬化物13により被覆した半導体素子9を透明なエポキシ樹脂14により樹脂封止した。このようにして10個のLEDを作成した。

#### [0040]

これらのLEDの発光出力について、150℃の熱風循環式オーブン中で100時間加熱処理する前後で測定し、加熱処理前の発光出力を100とした時の加熱処理後の発光出力の相対値の平均値で示した。

#### [0041]

#### 「実施例1]

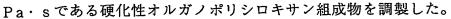
粘度3,500mPa·sであり、直鎖状の分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖メチルフェニルポリシロキサン(ケイ素原子結合ビニル基の含有量=0.20重量%、ケイ素原子結合全有機基中のケイ素原子結合フェニル基の含有率=49モル%)55重量部、平均単位式:

 $(C_6 H_5 S i O_{3/2})_{0.75} [(C H_2 = C H) (C H_3)_2 S i O_{1/2}]_{0.25}$ 

で表される分岐鎖状のオルガノポリシロキサン |性状=固体状(25℃)、ケイ素原子結合全有機基中のケイ素原子結合ビニル基の含有率=17モル%、ケイ素原子結合全有機基中のケイ素原子結合フェニル基の含有率=50モル%、標準ポリスチレン換算の重量平均分子量=1,600 | 45重量部、式:

 $H(C H_3)_2 S i O [C H_3 (C_6 H_5) S i O]_4 S i (C H_3)_2 H$ 

で表される分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖メチルフェニルポリシロキサン24重量部、白金の1,3ージビニルー1,1,3,3ーテトラメチルジシロキサン錯体(本組成物において、本錯体中の白金金属が重量単位で2.5ppmとなる量)、および2ーフェニルー3ープチンー2ーオール0.05重量部を均一に混合して、粘度1,700m



## [0042]

この硬化性オルガノポリシロキサン組成物およびその硬化物の特性を測定した。これらの結果を表1に示した。また、この硬化性オルガノポリシロキサン組成物を用いてフォトカプラーおよびLEDを作製した。これらの半導体装置の信頼性の評価結果を表1に示した。

# [0043]

### 「実施例2]

粘度3,500mPa·sであり、直鎖状の分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖メチルフェニルポリシロキサン(ケイ素原子結合ビニル基の含有量=0.20重量%、ケイ素原子結合全有機基中のケイ素原子結合フェニル基の含有率=49モル%)55重量部、平均単位式:

 $(C_6 H_5 S i O_{3/2})_{0.75} [(C H_2 = C H) (C H_3)_2 S i O_{1/2}]_{0.25}$ 

 $H(CH_3)_2 SiO[CH_3(C_6H_5)SiO]_4 Si(CH_3)_2 H$ 

で表される分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖メチルフェニルポリシロキサン22重量部、粘度950mPa·sであり、平均単位式:

 $(C_6 H_5 S i O_{3/2})_{0.60} [(C H_3)_2 H S i O_{1/2}]_{0.40}$ 

で表される分岐鎖状のオルガノポリシロキサン(ケイ素原子結合全基中のケイ素原子結合 水素原子の含有率=22モル%、ケイ素原子結合全基中のケイ素原子結合フェニル基の含 有率=33モル%、標準ポリスチレン換算の重量平均分子量=1,100)1重量部、接 着付与剤として、平均単位式:

#### 【化5】

 $\{(CH_2=CH) CH_3SiO_{2/2}\}_3 (CH_3O_{1/2})_5 \{CH_2-CHCH_2O(CH_2)_3SiO_{3/2}\}_5 \{(CH_3)_2SiO_{2/2}\}_{20}$ 

o

で表されるシロキサン化合物 0.1 重量部、白金の 1,3 - ジビニル-1,1,3,3 - テトラメチルジシロキサン錯体(本組成物において、本錯体中の白金金属が重量単位で 2.5 pmとなる量)、および 2 - フェニル-3 - ブチン-2 - オール 0.0 5 重量部を均一に混合して、粘度 1,8 6 0 m Pa・s である硬化性オルガノポリシロキサン組成物を調製した

#### [0044]

この硬化性オルガノポリシロキサン組成物およびその硬化物の特性を測定した。これらの結果を表1に示した。また、この硬化性オルガノポリシロキサン組成物を用いてフォトカプラーおよびLEDを作製した。これらの半導体装置の信頼性の評価結果を表1に示した。

#### [0045]

#### [比較例1]

粘度3,500mPa・sであり、直鎖状の分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖メチルフェニルポリシロキサン(ケイ素原子結合ビニル基の含有量=0.20重量%、ケイ素原子結合全有機基中のケイ素原子結合フェニル基の含有率=49モル%)55重量部、平均単位式:

 $(C_6 H_5 S i O_{3/2})_{0.75} [(C H_2 = C H) (C H_3)_2 S i O_{1/2}]_{0.25}$ 

で表される分岐鎖状のオルガノポリシロキサン |性状=固体状(25℃)、ケイ素原子結合全有機基中のケイ素原子結合ビニル基の含有率=17モル%、ケイ素原子結合全有機基中のケイ素原子結合フェニル基の含有率=50モル%、標準ポリスチレン換算の重量平均分子量=1,600|45重量部、式:

 $H(CH_3)_2 SiO[(CH_3)_2 SiO]_4 Si(CH_3)_2 H$ 

で表されるジメチルポリシロキサン 24 重量部、白金の 1,3 ージビニルー 1,1,3,3 ーテトラメチルジシロキサン錯体(本組成物において、本錯体中の白金金属が重量単位で 2.5 ppmとなる量)、および 2 ーフェニルー 3 ーブチンー 2 ーオール 0.05 重量部を均一に混合して、粘度 2,460 m Pa·s である硬化性オルガノポリシロキサン組成物を調製した。

## [0046]

この硬化性オルガノポリシロキサン組成物およびその硬化物の特性を測定した。これらの結果を表1に示した。また、この硬化性オルガノポリシロキサン組成物を用いてフォトカプラーおよびLEDを作製した。これらの半導体装置の信頼性の評価結果を表1に示した。

# [0047]

#### [比較例2]

粘度3,500mPa・sであり、直鎖状の分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖メチルフェニルポリシロキサン(ケイ素原子結合ビニル基の含有量=0.20重量%、ケイ素原子結合全有機基中のケイ素原子結合フェニル基の含有率=49モル%)55重量部、平均単位式:

 $(C_6 H_5 S i O_{3/2})_{0.75} [(C H_2 = C H) (C H_3)_2 S i O_{1/2}]_{0.25}$ 

で表される分岐鎖状のオルガノポリシロキサン |性状=固体状 (25℃)、ケイ素原子結合全有機基中のケイ素原子結合ビニル基の含有率=17モル%、ケイ素原子結合全有機基中のケイ素原子結合フェニル基の含有率=50モル%、標準ポリスチレン換算の重量平均分子量=1,600 | 45重量部、粘度950mPa·sであり、平均単位式:

 $(C_6 H_5 SiO_{3/2})_{0.60}[(CH_3)_2 H SiO_{1/2}]_{0.40}$ 

で表される分岐鎖状のオルガノポリシロキサン(ケイ素原子結合全基中のケイ素原子結合 水素原子の含有率=22モル%、ケイ素原子結合全基中のケイ素原子結合フェニル基の含有率=33モル%、標準ポリスチレン換算の重量平均分子量=1,100)12重量部、白金の1,3-ジビニルー1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン錯体(本組成物において、本錯体中の白金金属が重量単位で2.5ppmとなる量)、および2-フェニルー3ーブチン-2-オール0.05重量部を均一に混合して、粘度3,500mPa·sである硬化性オルガノポリシロキサン組成物を調製した。

## [0048]

この硬化性オルガノポリシロキサン組成物およびその硬化物の特性を測定した。これらの結果を表1に示した。また、この硬化性オルガノポリシロキサン組成物を用いてフォトカプラーおよびLEDを作製した。これらの半導体装置の信頼性の評価結果を表1に示した。

#### [0049]

## [比較例3]

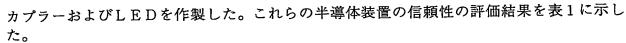
粘度3,500mPa·sであり、直鎖状の分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖メチルフェニルポリシロキサン(ケイ素原子結合ビニル基の含有量=0.20重量%、ケイ素原子結合全有機基中のケイ素原子結合フェニル基の含有率=49モル%)100重量部、式:

 $H(CH_3)_2 SiO[CH_3(C_6H_5)SiO]_4 Si(CH_3)_2 H$ 

で表される分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖メチルフェニルポリシロキサン18重量部、白金の1,3ージビニルー1,1,3,3ーテトラメチルジシロキサン錯体(本組成物において、本錯体中の白金金属が重量単位で2.5 ppmとなる量)、および2ーフェニルー3ープチンー2ーオール0.05重量部を均一に混合して、粘度3,100mPa・sである硬化性オルガノポリシロキサン組成物を調製した。

#### [0050]

この硬化性オルガノポリシロキサン組成物およびその硬化物の特性を測定した。これらの結果を表1に示した。また、この硬化性オルガノポリシロキサン組成物を用いてフォト



[0051]

「比較例4]

平均単位式:

 $(C_6 H_5 S i O_{3/2})_{0.75} [(C H_2 = C H) (C H_3)_2 S i O_{1/2}]_{0.25}$ 

で表される分岐鎖状のオルガノポリシロキサン |性状=固体状(25%)、ケイ素原子結合全有機基中のケイ素原子結合ビニル基の含有率=17モル%、ケイ素原子結合全有機基中のケイ素原子結合フェニル基の含有率=50モル%、標準ポリスチレン換算の重量平均分子量=1,600 | 100 重量部、式:

H(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiO[CH<sub>3</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)SiO]<sub>4</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>H

で表される分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖メチルフェニルポリシロキサン25重量部、白金の1,3 -ジビニル-1,1,3,3 - テトラメチルジシロキサン錯体(本組成物において、本錯体中の白金金属が重量単位で2.5 ppmとなる量)、および2 -フェニル-3 -ブチン-2 - オール0.05 重量部を均一に混合して、粘度7,800 m Pa·s である硬化性オルガノポリシロキサン組成物を調製した。

## [0052]

この硬化性オルガノポリシロキサン組成物およびその硬化物の特性を測定した。これらの結果を表1に示した。また、この硬化性オルガノポリシロキサン組成物を用いてフォトカプラーおよびLEDを作製した。これらの半導体装置の信頼性の評価結果を表1に示した。

[0053]



区分		実施例		比較例			
項目		1	2	1	2	3	4
<b>硬化性オルガノポ</b>	充填性	0	0	0	Δ	0	×
	硬化性	1. 0	0. 9	0. 6	0. 5	0.8	0. 5
硬化物	針入度	77	75	70	55	51	60
	光透過率(%)	100	100	72	92	92	92
	屈折率	1.54	1. 53	1. 48	1.54	1. 51	1. 53
	エポキシ樹脂との密着性	0	0	×	0	×	Δ
半導体装置の信頼性	評価(その1) 発光出力相対値(%)	100	100	55	87	85	53
	評価(その2) 発光出力相対値(%)	100	98	49	75	78	48

## 【産業上の利用可能性】

#### [0054]

本発明の硬化性オルガノポリシロキサン組成物は、電気・電子用の接着剤、ポッティング剤、保護コーティング剤、アンダーフィル剤として使用することができ、特に、光透過率が高いことから、光学用途の半導体素子の接着剤、ポッティング剤、保護コーティング剤、アンダーフィル剤として好適である。また、本発明の半導体装置は、ダイオード、発光ダイオード(LED)、トランジスタ、サイリスタ、フォトカプラー、CCD、モノリシックIC、ハイブリッドIC、LSI、VLSIとして好適である。

## 【図面の簡単な説明】

# [0055]

【図1】本発明の半導体装置の一例であるフォトカプラーの断面図である。

【図2】本発明の半導体装置の一例であるLEDの断面図である。

## 【符号の説明】

[0056]

1:半導体素子

2:リードフレーム

3:ボンディングワイヤ

4:半導体素子

5:リードフレーム

6:ボンディングワイヤ

7:硬化性オルガノポリシロキサン組成物の硬化物

8:封止樹脂

9:半導体素子

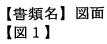
10:リードフレーム

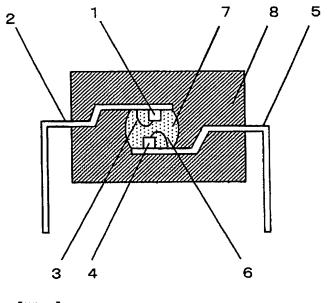
11:リードフレーム

12:ボンディングワイヤ

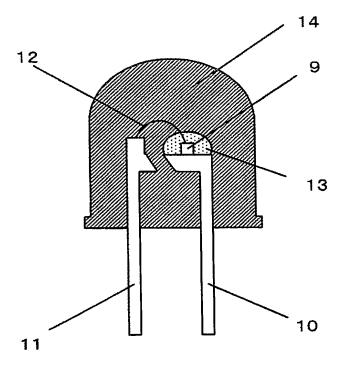
13:硬化性オルガノポリシロキサン組成物の硬化物

14:透明封止樹脂





【図2】



## 【書類名】要約書

【要約】

【課題】 低粘度で充填性が良く、硬化性が良好で、硬化して、屈折率が大きく、光透過率が高く、基材に対する密着性が高く、柔軟な硬化物を形成する硬化性オルガノポリシロキサン組成物、および信頼性が優れる半導体装置を提供する。

【解決手段】 (A) 一分子中に少なくとも2個のアルケニル基と少なくとも1個のアリール基を有する直鎖状のオルガノポリシロキサン、(B) 一分子中に少なくとも1個のアルケニル基と少なくとも1個のアリール基を有し、一般式:RSiO3/2で表されるシロキサン単位を有する分岐鎖状のオルガノポリシロキサン、(C) 一分子中に少なくとも1個のアリール基を有し、分子鎖両末端がケイ素原子結合水素原子で封鎖された直鎖状のオルガノポリシロキサン、および(D) ヒドロシリル化反応用触媒からなる硬化性オルガノポリシロキサン組成物、および半導体素子が上記組成物の硬化物により被覆されている半導体装置。

【選択図】

図 1

# 認定・付加情報

特許出願の番号

特願2003-343622

受付番号

5 0 3 0 1 6 3 3 2 3 4

書類名

特許願

担当官

第六担当上席

0095

作成日

平成15年10月 2日

<認定情報・付加情報>

【提出日】

平成15年10月 1日

特願2003-343622

出願人履歴情報

識別番号

[000110077]

1. 変更年月日

1996年10月14日

[変更理由]

住所変更

住所

東京都千代田区丸の内一丁目1番3号

氏 名 東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社